

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики  
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»  
(наименование)

18.03.01 Химическая технология  
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ  
(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Оптимизация процесса получения сульфата аммония ПАО «Куйбышеватот»

Обучающийся

В.А. Таланов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

## Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Таланов В.А.

Тема работы: Оптимизация процесса получения сульфата аммония ПАО «Куйбышевазот»

Научный руководитель: Чариков Ю. В.

Цель бакалаврской работы является снижение доли фракции до 0,5мм в кристаллическом сульфате аммония, получаемом при переработке побочных продуктов производства капролактама

Выпускная квалификационная работа содержит 56 страниц, 7 таблиц, 3 рисунков, 1 приложения.

Объектом исследования является предприятие ПАО «КуйбышевАзот».

В первом разделе рассмотрены физико-химические свойства сульфата аммония, способы его синтеза, проанализированы факторы, влияющие на его кристаллизацию, выявлена технологическая проблема.

Во втором разделе рассмотрена технологическая схема, предложен технические решения по оптимизации технологии кристаллизации сульфата аммония.

В третьем разделе приведены расчеты материального и теплового баланса кристаллизатора, рассчитана рубашка циркуляционной трубы.

## Содержание

Введение.....	4
1 Аналитическая часть.....	5
1.1 Сульфат аммония, его свойства и применение.....	5
1.2 Технологии синтеза сульфата аммония.....	8
1.3 Показатели качества сульфата аммония и влияние на них параметров процесса кристаллизации.....	11
1.4 Анализ причин образования кристаллов мелкой фракции сульфата аммония.....	17
2 Технологическая часть.....	22
2.1 Описание технологической схемы производства сульфата аммония....	22
2.2 Технические предложения по оптимизации процесса.....	34
3 Расчетная часть.....	38
3.1 Расчет материального баланса кристаллизатора.....	38
3.2 Расчет теплового баланса кристаллизатора.....	40
3.3 Конструктивный расчет встроенного теплообменника.....	43
Заключение.....	51
Список используемой литературы и используемых источников.....	52
Приложение А Технологическая схема стадии кристаллизации.....	56

## Введение

Сульфат аммония относится к группе азотсодержащих минеральных удобрений. В его состав входит азот в аммонийной форме и сера в сульфатной. Содержание азота до 21%, серы до 24%. Содержание азота намного ниже чем в наиболее распространённых азотных удобрениях таких как карбамид или нитрат аммония. Тем не менее из-за низкой гигроскопичности сульфат аммония популярен в странах с теплым климатом (Индия, Юго-Восточная Азия). Важной особенностью является наличие серы в легкоусваиваемой форме. Это обстоятельство важно для большей части регионов РФ, так как наблюдается дефицит серы в пахотных землях. Около 95% сульфата аммония потребляется сельским хозяйством. Поэтому требования к форме сульфата аммония определяются технологией внесения его в почву механизированным способом. С этой точки зрения в товарном сульфате аммония должно быть до 95 % частиц размером 1-4 мм, и не менее половины размером 2-3 мм, наличие частиц размером до 0,5мм не желательно. Промышленностью сульфат аммония выпускается в кристаллической и гранулированной формах. Гранулят отвечает оптимальным требованиям для применения в сельском хозяйстве, но себестоимость производства кристаллической формы ниже. Актуальной производственной задачей является оптимизация фракционного состава кристаллической формы сульфата аммония. [1], [11]

Целью выпускной квалификационной работы является снижение доли фракции до 0,5мм в кристаллическом сульфате аммония, получаемом при переработке побочных продуктов производства капролактама.

Для достижения цели должны быть решены следующие задачи:

- проанализировать закономерности процесса образования кристаллов сульфата аммония и изучить литературные источники и патенты;
- предложить и обосновать технологические решения по оптимизации процесса кристаллизации;
- рассчитать основные параметры оборудования.

## 1 Аналитическая часть

### 1.1 Сульфат аммония, его свойства и применение

Химически чистый сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  представляет собой бесцветные кристаллы ромбической формы плотностью  $1,769 \text{ т/м}^3$ , содержащие 21,2% азота. Нормируемые показатели по ГОСТ 9097-82 приведены в таблице 1 [4].

Таблица 1 – Показатели качества сульфата аммония

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Белые или прозрачные кристаллы
2. Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, %, не менее	21
3. Массовая доля воды, %, не более	0,2
4. Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	0,03
5. Фракционный состав:	
массовая доля фракции размером более 0,5 мм, %, не менее	80
менее 6 мм, %	100
6. Рассыпчатость, %	100
7. Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,02

Сульфат аммония постепенно разлагается при нагревании до температуры выше  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , превращаясь в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ; при  $513 \text{ }^\circ\text{C}$  полностью разлагается на аммиак и серную кислоту. Давление аммиака над твердым  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при  $205 \text{ }^\circ\text{C}$  равно  $66,7 \text{ Па}$ , при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  —  $6,67 \text{ кПа}$ . Относительная влажность воздуха над насыщенным при  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  раствором сульфата аммония равна  $79,2\%$ .

«При растворении 1 моля  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 1 л воды при  $19,6^\circ\text{C}$  поглощается около  $4,184 \text{ кДж}$  тепла. При разбавлении водных растворов происходит поглощение тепла. Растворимость сульфата аммония в воде мало изменяется

при изменении температуры. При 10°C она составляет 42,05%, при 100°C 50,8%.

Применяется в основном качестве удобрения, при производстве вискозы, в пищевой промышленности, при очистке белков в биохимии, в качестве добавки при хлорировании водопроводной воды. Токсичность сульфата аммония очень низкая. Аммонийная форма азота является легкоусвояемой. Сульфат аммония можно применять в любое время года. Подкисляет почву. Сульфат аммония широко применяется в сельском хозяйстве в качестве одного из видов азотных удобрений как для прямого внесения в почву, так и для приготовления смешанных удобрений. В последнее время начинает развиваться производство гранулированного смешанного сульфата-нитрата аммония» [11].

Несмотря на относительно низкое содержание азота, сульфат аммония успешно конкурирует даже с таким высокоэффективным азотным удобрением, как аммиачная селитра. Например, в южной черноземной зоне он дает значительный эффект для многих сельскохозяйственных культур [3], [11]. Использование сульфата аммония при выращивании чая, риса, ржи, овса, картофеля, сахарной свеклы, хлопка дает прирост урожая в той или даже в большей степени, что и аммиачная селитра.

«Ранее считалось, что благодаря низкому содержанию азота и способности закислять почвы, сульфат аммония вытеснится другими азотными удобрениями. Однако статистические данные пока этого прогноза не подтверждают. Наоборот, производство сульфата аммония в странах с развитой химической промышленностью продолжает расти, хотя и меньшими темпами, чем производство азотных удобрений в целом.

Это можно объяснить двумя обстоятельствами. Во-первых, установлено, что не только азот, но и сера, входящая в его состав, является необходимым элементом питания некоторых, сельскохозяйственных культур. Во-вторых, основная часть сульфата аммония получается в настоящее время

при утилизации промышленных отходов и, следовательно, себестоимость его существенно ниже, чем других видов азотных удобрений» [8].

На промышленное производство расходуется не более 5% производимого промышленностью сульфата аммония. Так он находит применение в производстве вискозного волокна, в процессах очистки синтетических белков, в пищевой промышленности в качестве модифицирующей добавки, в промышленной водоподготовке, производстве огнетушителей и вспучивающихся огнезащитных составов.

Перспективным является использования сульфата аммония в горнометаллургической промышленности и переработки отходов, содержащих цветные и редкоземельные металлы. Разработаны эффективные технологии извлечения меди, никеля, марганца и других металлов из труднообогатимых руд, усложненной морфологии и промышленных отходов [27], [28], [31], [32].

Кроме того, находит применение при получении марганца электролизом, в производстве аммониево-алюминиевых квасцов, корунда. Добавляется к стекольной шихте для улучшения её плавкости

Для гранулированного сульфата аммония требования по содержанию азота и свободной серной кислоты те же, содержание влаги для высшего сорта не более 0,6%, а для 1-го и 2-го сортов не регламентировано. Содержание частиц размером 1-4 мм гранулированном сульфате аммония должно быть не менее 90%.

По своим физическим свойствам сульфат аммония лучше аммиачной селитры, он не огнеопасен, меньше слеживается и обладает значительно меньшей гигроскопичностью. Равновесная относительная влажность воздуха над насыщенным раствором сульфата аммония при 30° равна 79,2% в сравнении с аммиачной селитрой - 59,4 % [6], [17].

## 1.2 Технологии синтеза сульфата аммония

В промышленности сульфат аммония может быть получен нейтрализацией серной кислоты аммиаком коксового газа или синтетическим аммиаком, при взаимодействии гипса с карбонатом аммония и путем переработки растворов, содержащих сульфат аммония и получаемых в качестве побочного продукта при производстве капролактама.

«В настоящее время сульфат аммония получают лишь нейтрализацией серной кислоты аммиаком коксового газа и переработкой растворов от производства капролактама. Нейтрализация серной кислоты синтетическим аммиаком не экономична, поскольку последний целесообразнее использовать для выработки аммиачной селитры или карбамида.

Коксовый газ, получаемый при коксовании углей, содержит 7-10 г/м<sup>3</sup> аммиака (0,9-1,2 об.%), а также смолы и пары ароматических углеводородов.

На коксохимических предприятиях обычно применяют полупрямой способ переработки аммиака в сульфат аммония. По этому способу для выделения смолы коксовый газ, выходящий из камер коксования, охлаждают до 30 °С. Полученный конденсат расслаивается: верхний слой состоит из надсмольной воды, содержащей растворенный аммиак, а нижний содержит смолы.

Надсмольную воду обрабатывают известковым молоком; выделяющиеся при этом газообразный аммиак и водяные пары направляют на переработку в сульфат аммония. Существуют два способа получения сульфата аммония из коксового газа, после удаления из него смолы: сатураторный и бессатураторный.

По сатураторному способу, коксовый газ нагревают водяным паром в подогревателе до 60-80°С. Затем к газу подмешивают пароаммиачную смесь, полученную при переработке надсмольной воды, и смесь поступает в сатуратор. В него непрерывно подают 78 %-ную серную кислоту, а из приемного бака - маточный раствор. Коксовый газ барботирует через слой



раствора. Содержание свободной серной кислоты после нейтрализации в сатураторе составляет 6—8%, а содержание связанного аммиака в растворе 140—170 г/л. Для получения крупных кристаллов в сатураторе поддерживают температуру не выше 50 °С. После отмывки аммиака коксовый газ проходит ловушку, где отделяются брызги раствора, и идет на последующее использование — на переработку в синтетический аммиак либо на обогрев печей» [2].

Образующаяся в сатураторе пульпа содержит раствор и выделившиеся из него кристаллы сульфата аммония. Центробежный насос откачивает пульпу из нижней части сатуратора в кристаллоприемник, в котором происходит разделение основной части маточного раствора и кристаллов сульфата аммония.

«Маточный раствор переливается самотеком в приемный сосуд, а из него возвращается в сатуратор. Из нижней части аппарата сгущенная пульпа поступает в автоматическую центрифугу непрерывного действия, где кристаллы сульфата аммония окончательно отделяются от маточного раствора и промываются горячей водой от серной кислоты. Маточный раствор из центрифуги возвращают в сатуратор через приемный бак. Продукт, выходящий из центрифуги, содержит 2-3% влаги, поэтому юн подсушивается в сушилке (на рисунке не показана) до содержания влаги не более 0,2-0,3%.

На отечественных заводах наиболее распространена сушка в аппарате кипящего слоя, причем в первой части сушилки сульфат сушат струями горячего воздуха, а во второй части сушилки он охлаждается потоком холодного воздуха. Чтобы обеспечить равномерную концентрацию серной кислоты в растворе сатуратора предусмотрена непрерывная циркуляция части раствора через циркуляционный бак» [4].

При производстве капролактама - исходного продукта для получения капрона — образуются растворы, содержащие (в масс. %): сульфат аммония — 40-42; воду — 58-60 и следы органических примесей. Количество сульфата аммония, находящегося в растворах, колеблется от 2,8 до 4,5 т/т капролактама.

Для выделения сульфата аммония наиболее часто применяют метод вакуум-кристаллизации [10].

«Исходный раствор поступает в сборник, куда из кристаллоприемника и центрифуги сливается циркулирующий маточный раствор. Смешанный раствор подогревается до 80-85°C в теплообменнике, а затем до 105°C в паровом подогревателе, после чего он упаривается в испарителе при 115°C. Испаритель имеет выносной кипятильник, обогреваемый паром.

Дальнейшее упаривание раствора с одновременной кристаллизацией сульфата аммония ведут в вакуум-кристаллизаторе при давлении 35 кПа и температуре 65-75°C.

Водяные пары из аппарата поступают в конденсатор, охлаждаемый водой и соединенный с вакуум-насосом. Затем полученная суспензия перетекает в кристаллоприемник, в конической части которого происходит осаждение кристаллов. Осветленный раствор возвращается в цикл, перетекая в сборник, а сгущенная суспензия поступает на центрифугу непрерывного действия для отделения кристаллов сульфата аммония от маточного раствора. После центрифуги кристаллы сульфата аммония содержат 3,5% влаги, поэтому они поступают в сушилку с кипящим слоем, где высушиваются до влажности 0,3%, а затем транспортером передаются на склад или в вагоны. Сушку ведут горячими дымовыми газами, а охлаждение - воздухом.

Промышленно освоен способ получения сульфата аммония из гипса. В качестве исходного сырья используют природный гипс, отход производства фосфорной кислоты сернокислотной экстракцией, также может быть использован гипс, осажденный из морской воды, ангидрит. Этот способ широко применяется для промышленного производства сульфата аммония в Индии и некоторых других странах. Качество гипса оказывает большое влияние на технологический процесс и на качество готового продукта. Присутствие глинистых веществ, соединений железа, алюминия и других примесей затрудняет фильтрацию и промывку» [5], [16].

Из гипса сульфат аммония может производиться двумя методами: жидкостным и газовым. При жидкостном методе пульпу тонкоизмельченного гипса в воде обрабатывают 25-33% раствором карбоната аммония; при газовом методе обработку пульпы гипса производят газообразным аммиаком и двуокисью углерода.

«Газовый метод проще жидкостного (не требуется предварительное приготовление карбоната аммония), но имеет недостатки, которые заставили отказаться от него и перейти на жидкостный метод.

Существенным недостатком газового метода является также то, что для отвода реакционного тепла необходимо устанавливать холодильники для охлаждения пульпы в реакторах и требуется сернокислотная промывка отходящих газов из реакторов. При жидкостном методе отвод реакционного тепла осуществляют циркуляцией через холодильники чистого раствора карбоната аммония, и необходимости в сернокислотной промывке газов нет» [7].

### **1.3 Показатели качества сульфата аммония и влияние на них параметров процесса кристаллизации**

К кристаллическим продуктам, получаемым в промышленных условиях, предъявляют определенные требования. Прежде всего они относятся к размерам и форме кристаллов и к их чистоте. От них зависят дальнейшие технологические операции. Крупные кристаллы легче отстаиваются, отфильтровываются, промываются, удерживают меньше влаги при отделении от жидкости, легче высушиваются.

«Мелкие кристаллы быстрее растворяются и обычно более чисты, чем крупные, так как последние часто содержат включения маточного раствора со всеми находящимися в нем примесями.

Размер получаемых кристаллов зависит от соотношения между скоростью образования зародышей и скоростью роста кристаллов.

Растворимость сульфата аммония в воде мало меняется с изменением температуры, поэтому для получения кристаллов осуществляется пересыщение и кристаллизация выпариванием растворителя, которым, в данном случае, является вода.

Процесс кристаллизации сульфата аммония из растворов включает две стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост. Общим условием, необходимым для выделения кристаллов из раствора, является наличие пересыщения.

Под пересыщением понимается избыточная (сверх его растворимости) массовая концентрация содержащегося в растворе вещества. Она определяется соотношением между действительной концентрацией и растворимостью вещества при данных условиях.

Пересыщенные растворы в течение некоторого времени могут сохраняться без образования видимых кристаллических зародышей. Продолжительность такого скрытого периода кристаллизации (индукционного) зависит от ряда факторов – природы растворенного вещества и растворителя, величины пересыщения, наличия в растворе растворимых и нерастворимых примесей, механических воздействий и др.

При увеличении пересыщения раствора сверх некоторого предела наступает самопроизвольная и спонтанная кристаллизация. Однако, даже если этот предел не достигнут, кристаллизацию насыщенного раствора можно вызвать внесением в него «затравки» (кристаллов растворенного вещества) встряхиванием, перемешиванием раствора» [9].

При малом насыщении раствора скорость образования кристаллических зародышей, практически, равна нулю, однако, по мере увеличения пересыщения, устойчивость системы резко падает и скорость образования зародышей очень быстро возрастает. Существует предположение, что во время индукционного периода происходит непрерывное увеличение числа центров кристаллизации, которое достигает максимума к концу этого периода

и в дальнейшем количество зародышей не увеличивается, а лишь наблюдается их рост.

«Предполагается также наличие в пересыщенном растворе большого количества субмикроскопических зародышей, которые до наступления видимой кристаллизации находятся в кинетическом равновесии с раствором.

Выпаривание и кристаллизация сульфата аммония под вакуумом имеет следующие преимущества:

- имеется возможность использовать тепло сокового пара после предварительного испарителя;
- достигается уменьшение количества растворенного сульфата аммония в маточном растворе за счет снижения температуры процесса.

Циркулируя через встроенный подогреватель насыщенный раствор сульфата аммония перегревается и поступает в испарительную часть испарителя-кристаллизатора, где происходит удаление части воды (путем испарения в вакууме) и охлаждение раствора.

Испарение и охлаждение вызывает пересыщение раствора, который по центральной циркуляционной трубе испарителя-кристаллизатора поступает из испарительной зоны в нижнюю часть аппарата, являющуюся основной зоной роста кристаллов. Циркуляция раствора сульфата аммония в испарителе-кристаллизаторе осуществляется за счет разности плотностей парожидкостной эмульсии, образующейся в трубках и пересыщенного раствора в центральной циркуляционной трубе.

Пересыщенный раствор, встречаясь с кристаллами, способствует их росту, теряя пересыщенность. Кристаллы, осаждаются в нижней части испарителя-кристаллизатора и, в виде суспензии с содержанием кристаллов от 50 до 55 % объемных, по наклонному трубопроводу выводятся в барометрический кристаллоприемник с мешалкой и далее на центрифугирование для отделения кристаллов от маточного раствора» [11].

Основной характеристикой продукта, получаемого при массовой кристаллизации, является размер кристаллов, их однородность и химическая

чистота. Эти качества зависят от различных факторов, в частности, от степени пересыщения раствора. С увеличением пересыщения возрастает скорость образования зародышей и скорость их роста.

«При очень малых пересыщениях кристалл растет, главным образом, в результате присоединения отдельных ионов (или молекул) к местам нарушения кристаллической решетки: на молекулярных террасах, ступеньках и т.п. Возможен рост кристаллов и через двухмерные зародыши, хотя чаще этот процесс идет при высокой степени пересыщения.

Пересыщение оказывает влияние и на форму образующихся кристаллов. С уменьшением степени пересыщения раствора происходит нивелировка скоростей роста отдельных граней кристалла и он оказывается ограниченным большим числом более равномерно развитых.

С увеличением степени пересыщения увеличивается разница в скорости роста отдельных граней, а также общая скорость роста кристаллов за счет увеличения толщины нарастающих слоев и повышения частоты появления их на грани. При определенном пересыщении наблюдается возникновение и развитие отдельных слоев, причем, часто новые слои возникают раньше, чем предыдущие полностью покрывают всю грань. При большем пересыщении возможно образование и разрастание нескольких плоских зародышей в различных местах одной и той же грани.

Вершины и ребра кристалла находятся в лучших условиях роста, поэтому выступы новых слоев образуются именно здесь. При достаточном сближении этих выступов нарастающие слои могут перекрывать в середине грани маточный раствор» [23].

При еще большем пересыщении наряду с послойным и молекулярно-диффузионным ростом кристаллов становится возможным так называемый «бликовый» рост кристаллов в результате присоединения к нему групп, определенным образом, ориентированных ионов (или молекул), размеры которых могут колебаться в широком интервале – от трехмерных зародышей до микроскопических зародышей.

«Чем больше степень пересыщения, тем больше толщина слоев и выше частота их образования, а, следовательно, и больше скорость роста кристалла.

С увеличением степени пересыщения скорость образования зародышей постоянно возрастает, и при достижении определенной степени пересыщения она резко возрастает и при дальнейшем пересыщении, практически, не изменяется.

Изменение температуры влияет как на скорость образования зародышей, так и на скорость их роста, причем, в большей степени это влияние сказывается на процесс возникновения зародышей.

Экспериментальные данные подтверждают рост среднего размера кристаллов с увеличением температуры кристаллизации. Так при повышении температуры кристаллизации на 20 °С средний размер кристалла возрастает от 10 до 25 % в зависимости от типа кристаллизуемой соли.

При изменении температуры кристаллизации сульфата аммония в вакуум -кристаллизаторах от 30 до 75 °С средний размер кристаллов увеличивается от 0,45 до 1,3 мм (при массовой концентрации сульфата аммония в поступающих растворах 640 кг/м<sup>3</sup>).

Выше приведенный факт можно объяснить, по-видимому, уменьшением гидратации ионов, что значительно облегчает их переход из полуупорядоченного слоя в кристаллическую решетку.

Возможно, некоторую роль играет уменьшение вязкости раствора, ускоряющее диффузионный подвод вещества к граням растущего кристалла.

Использование затравочных кристаллов тем эффективнее, чем больше склонность вещества к образованию пересыщенных растворов.

Из выше приведенного следует, что применение затравки кристаллизации сульфата аммония нецелесообразно» [13].

Отвод же наиболее мелких кристаллов из аппарата способствует увеличению среднего размера кристаллов в продукте, т.к. при этом уменьшается число одновременно растущих кристаллов в растворе и увеличивается прирост каждого из них на большую величину. Мельчайшие

кристаллы, обладая моментальной удельной поверхностью, снижают большую часть общего пересыщения, незначительно увеличивая свои размеры.

«Кристаллизация является одним из наиболее эффективных методов получения вещества в чистом виде. Степень чистоты продукта зависит как от условий кристаллизации, так и от последующих вспомогательных операций (промывка, центрифугирование), и характера самих примесей, присутствующих в растворе.

Примеси могут захватываться путем включения маточного раствора, в результате образования смешанных кристаллов, в следствии абсорбции примесей кристаллами.

Увеличение скорости циркуляции растворов при кристаллизации ведет к уменьшению содержания примесей, т.к. уменьшается друзовый рост кристаллов и, как следствие, уменьшает захват маточного раствора между сросшимися кристаллами.

При увеличении температуры также снижается количество примесей, вследствие уменьшения абсорбции вещества кристаллами.

Присутствие в растворе органических примесей, которые накапливаются в растворе в процессе работы, снижает растворимость сульфата аммония, ухудшает процесс кристаллообразования, загрязняет кристаллы, окрашивая их в коричневый цвет.

Высокое содержание свободной серной кислоты приводит к коррозии оборудования, в частности, вымывает хром, образует сульфат хрома, который окрашивает кристаллы сульфата аммония в зеленый цвет» [15].

При массовой доле свободной серной кислоты более 6,5 % резко ухудшается форма кристаллов, уменьшаются размеры, кристаллы агрегируются в сrostки. Пониженная кислотность и ее постоянно во всех местах нахождения раствора способствует росту крупных кристаллов, лучшие результаты получаются при массовой доле свободной серной кислоты от 1,37 до 3,2 %. Это объясняется тем, что рН среды оказывает существенное влияние



на способность к дегидратации ионов (молекул) при образовании из них блоков, являются строительным материалом растущего кристалла. Железо окрашивает кристаллы сульфата аммония в коричневый цвет.

Кальций, который попадает в систему со сливом с полов, образует отложения на стенках аппаратов, в частности, в подогревателях, при этом ухудшается теплопередача через трубки аппарата.

#### **1.4 Анализ причин образования кристаллов мелкой фракции сульфата аммония**

Промышленно освоены ряд способов получения кристаллов. Например, известен способ изогидрической кристаллизации веществ из растворов путем контакта пульпы с хладоносителем. Для получения однородного кристалла дополнительно возвращают мелкие кристаллы в зону гидроклассификатора кристаллизатора для их дорасщивания. Недостатками этого способа являются невысокая производительность установки и повышенная влажность получаемых кристаллов.

«Известен также способ непрерывной изогидрической кристаллизации веществ из растворов, включающий нагревание исходной смеси теплоносителем, многоступенчатую кристаллизацию с разделением потоков в кристаллизаторах, выделением кристаллов сепарацией маточного раствора. Для получения крупных кристаллов узкой гранулометрической фракции выводят кристаллы из нижней части кристаллизатора тангенциально в верхнюю часть последующего кристаллизатора и смешивают с исходной смесью с последующим возвращением в кристаллизатор предыдущей ступени. Недостатками этого способа является невысокая производительность установки и недостаточно высокое качество полученных кристаллов, образование кристаллов мелких кристаллов в значительных количествах.

Известен также способ получения кристаллического сульфата аммония методом выпаривания в производстве капролактама. Раствор сульфата

аммония со стадии оксимирования перерабатывается в отдельных циклах, соединенных между собой в части использования сокового пара. Исходный раствор СА с концентрацией 25-30% масс. поступает в испаритель, в котором вода испаряется. В сепараторе пары отделяются и проходят через испаритель и циркуляционный насос. Упаривание и кристаллизация раствора осуществляются в системе кристаллизатор - насос - подогреватель - кристаллизатор. Выводимый раствор отделяется от кристаллов. Недостатком этого способа является невысокая производительность, при этом используется несколько аппаратов выпаривания и сепараторов, происходят потери аммиака и сокового пара» [19].

Технологическая схема применяемого на ПАО «Куйбышевазот» способа получения сульфата аммония представлена на рисунке 1.

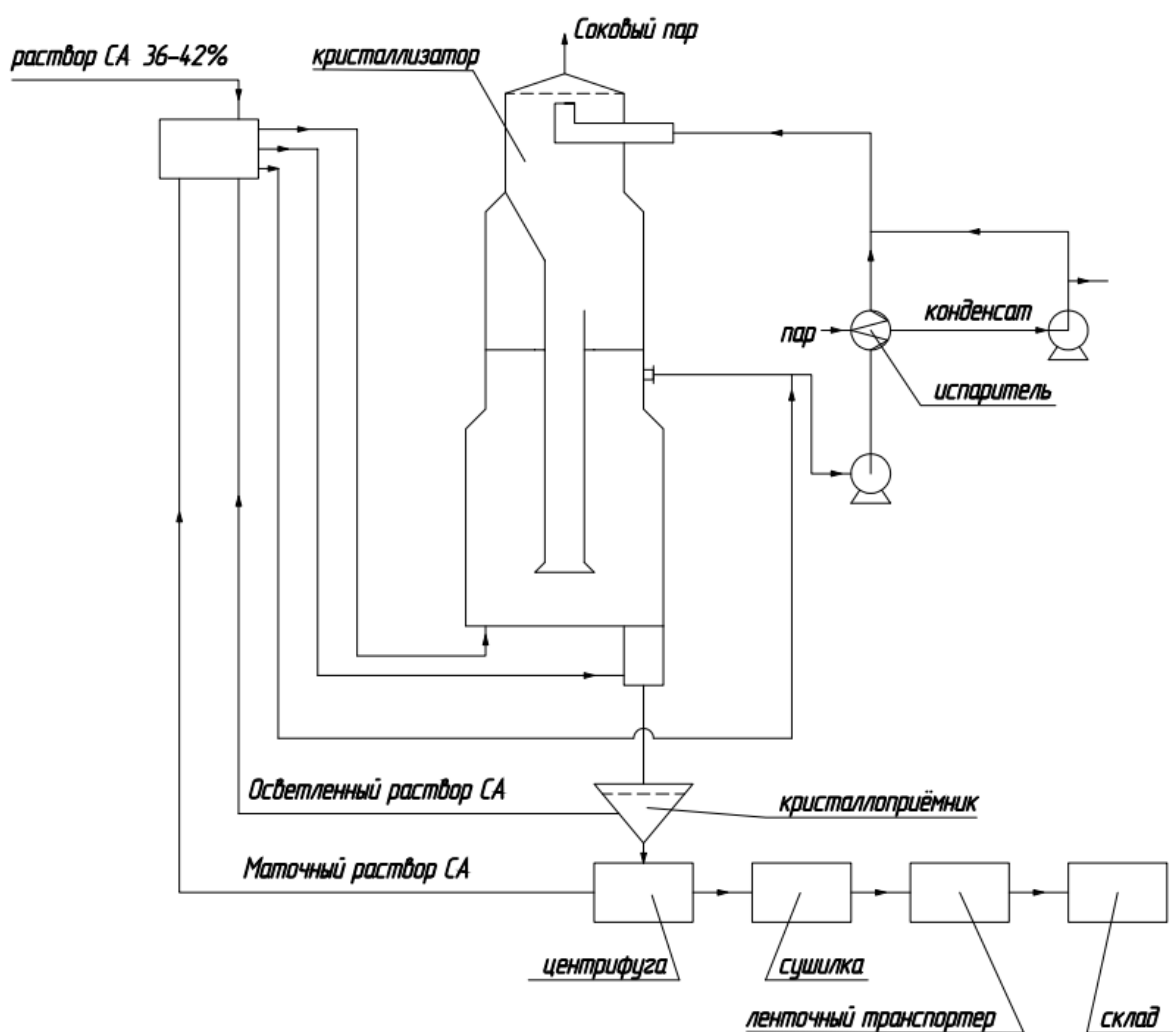


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения сульфата аммония

«Раствор сульфата аммония с концентрацией 38-42% направляют в емкость для исходного раствора сульфата аммония, в которую также направляют поток осветленного раствора сульфата аммония из накопителя раствора сульфата аммония и маточный раствор сульфата аммония из центрифуги.

Концентрация серной кислоты в емкости изменяется в пределах 1,35-6,6% масс. Образовавшаяся в емкости суспензия сульфат аммония тремя потоками поступает:

- в гидроклассификатор;
- в нижнюю часть кристаллизатора;
- в трубопровод, соединяющий кристаллизатор и испаритель, на всас циркуляционного насоса.

В промышленных условиях расход суспензии сульфат аммония на эти три потока составляет, соответственно,  $3+3+4=10$  т/час. В кристаллизаторе происходит выпаривание раствора сульфат аммония. Кристаллизатор состоит из двух зон:

- зоны испарения, расположенной в верхней части кристаллизатора, где происходит испарение воды паром и переход раствора сульфат аммония в пересыщенное состояние;
- зоны кристаллизации, расположенной в средней и нижней части кристаллизатора в форме вертикальной центральной трубы.

Нагрев раствора сульфата аммония осуществляют в испарителе, в котором контроль и регулирование температуры осуществляется подачей пара с получением на выходе из испарителя конденсата.

Циркуляция раствора сульфат аммония осуществляется по циркуляционному контуру: циркуляционный насос - испаритель - зона выпаривания - вертикальная центральная труба и нижняя часть кристаллизатора - циркуляционный насос.

Для тангенциального вращения и перемешивания потоков используются патрубки и циркуляционный насос. Циркулирующий по циркуляционному

контуру раствор сульфат аммония после испарителя поступает в зону испарения кристаллизатора, где часть раствора испаряется и раствор становится пересыщенным» [12].

Кристаллизация сульфат аммония происходит в зоне кристаллизации при перетекании раствора по вертикальной центральной трубе. Перетекая по вертикальной центральной трубе раствор переходит в зону осаждения и классификации, расположенную в гидроклассификаторе, откуда раствор сульфат с массовой долей не менее 18-20% отводится в накопитель раствора сульфата аммония.

Образовавшийся в зоне испарения кристаллизатора пар поступает в сепаратор, в котором улавливаются частицы сульфат аммония и органические примеси аммиака. Одновременно проводится промывка полученного в сепараторе раствора сульфата аммония.

«Полученный в сепараторе пар подают в испаритель на следующую технологическую нитку. Из гидроклассификатора раствор поступает в накопитель раствора сульфата аммония.

Часть осветленного раствора из накопителя раствора сульфата аммония подается обратно в емкость для исходного раствора сульфата аммония.

Другая часть с концентрацией кристаллов сульфата аммония в растворе более 60% поступает в центрифугу, откуда отфугованный раствор сульфата аммония (маточный раствор) возвращается в емкость для исходного раствора сульфата аммония.

Остальная часть с концентрацией воды менее 2% масс. направляется в сушилку с калорифером и с концентрацией воды менее 0,3% масс. далее направляется на ленточный транспортер и далее на склад готовой продукции. Для регулирования размеров кристаллов сульфата аммония в трубопровод между кристаллизатором и испарителем с помощью насоса подается конденсат.

Регулирование размеров кристаллов важно для качества конечного продукта: чем больше размеры кристаллов сульфата аммония, тем выше качество конечного продукта.

Подача конденсата с помощью насоса способствует растворению зародышей и мелких кристаллов сульфата аммония, попадающих в циркуляционный контур из нижней части кристаллизатора и, таким образом, улучшает качество конечного продукта. Расход конденсата в промышленных установках составляет 0,4 т/час» [16].

Анализ причин появления мелких кристаллов в процессе кристаллизации сульфата аммония позволяет сделать вывод о том что причинами этого явления являются:

- большое количество загрязнений, присутствующих в маточном рассоле,

- недостаточное время роста кристаллов в цикле,

- недостаточно интенсивное перемешивание суспензии в кристаллизаторе.

## **2 Технологическая часть**

### **2.1 Описание технологической схемы производства сульфата аммония**

Выдаваемый из цехов производства капролактама раствор сульфата аммония представляет собой водный раствор с массовой долей сульфата аммония от 38 до 42 %. Раствор подвергается упариванию и кристаллизации с последующим разделением суспензии на кристаллы сульфата аммония и маточный раствор на пульсирующих центрифугах; сушкой кристаллов сульфата аммония в сушилках «кипящего» слоя.

«Технологическое оборудование цеха сгруппировано в двух аналогичных технологических линиях в кор.714. Каждая из технологических линий включает в себя две нитки выпаривания. Система выпаривания представляет собой каскад последовательно соединенных между собой предварительного испарителя, работающего под избыточным давлением и испарителя-кристаллизатора, работающего под вакуумом.

Описание технологического процесса дано для одной технологической линии.

Процесс производства кристаллического сульфата аммония из водного раствора сульфата аммония, являющегося отходом производства капролактама, включает следующие стадии:

- приготовление рабочего раствора;
- выпаривание раствора сульфата аммония под избыточным давлением не более 0,05 МПа (0,5 кгс/см<sup>2</sup>) в предварительных испарителях;
- выпаривание и кристаллизация сульфата аммония под вакуумом в испарителях кристаллизаторах;
- отделение кристаллов сульфатов аммония от маточного раствора на пульсирующих центрифугах;

- сушка кристаллов сульфата аммония в сушилках «кипящего слоя» и подача готового продукта на склад;

- хранение готового продукта в складе насыпью и отгрузка сульфата аммония навалом в железнодорожный подвижной состав (полувагоны, минераловозы), контейнера. Фасовка готового продукта в мешки весом 50 кг и погрузка их в крытые вагоны» [24].

### **2.1.1 Приготовление рабочего раствора**

«Сырьем для производства сульфата аммония является раствор сульфата аммония, получающийся в процессе производства капролактама на стадиях оксимирования и экстракции цеха лактама с содержанием от 35 до 42 % сульфата аммония.

«Рабочий раствор готовится в сборнике поз. 6/01(1) путем перемешивания с помощью лопастной мешалки «свежего» раствора сульфата аммония и циркулирующего маточного раствора в соотношении близком 3:1 по весу.

«Свежий» раствор с концентрацией сульфата аммония от 35 до 42 % подается непрерывно из корп.713 цеха №24 в сборник поз. 6/01(1) в количестве до 55 м<sup>3</sup>/ч, где смешивается с маточным раствором с концентрацией сульфата аммония до 51 %, поступающим из центрифуг поз. 6/09(1).

При переполнении сборника поз. 6.01(1) раствор сульфата аммония по линии перелива поступает в заглубленный дренажный сборник поз. 6.40.

Большое влияние на качество готовой продукции и степень коррозии трубопроводов и аппаратов оказывает величина рН «свежего» раствора, которая должна быть в пределах от 5,5 до 7,5» [24].

Регулирование величины рН раствора и доведение его до значения от 5,5 до 7,5 рН осуществляется в цехе №24 лактама с помощью подачи газообразного аммиака. Для нейтрализации кислоты в рабочем растворе сульфата аммония и снижения содержания свободной кислоты в готовом продукте ниже 0,05 %, на всас насосов поз.6/02(1-4) подается 5 % аммиачная

вода из отделения аргона цеха №11 в количестве до 0,2 м<sup>3</sup>/ч на одну технологическую нитку» [24].

Рабочий раствор из сборника поз. 6.01(1) центробежным насосом поз. 6.02(1,3) подается в напорную емкость поз. 6.05(1) для создания равномерного напора рабочего раствора на обе выпарные системы первой технологической линии. Перед поступлением в напорную емкость рабочий раствор нагревается в подогревателе поз. 6.04(1) до температуры не выше 90 °С конденсатом пара  $P = 0,5$  МПа (5 кгс/см<sup>2</sup>), поступающего из конденсатоотводчика поз. 6.16(1).

«Рабочий раствор может поступать в напорную емкость поз. 6.05(1) по байпасу, минуя подогреватель поз. 6.04(1). Из напорной емкости 6.05(1) рабочий раствор поступает на стадию выпаривания и кристаллизации.

### **2.1.2 Выпаривание раствора сульфата аммония в предварительных испарителях под избыточным давлением**

Рабочий раствор с содержанием от 35 до 42 % сульфата аммония из напорной емкости поз. 6/05(1) поступает самотеком в предварительные испарители поз. 6.06(1,3), состоящие из выносных подогревателей поз. 6.06.1(1,3) и испарителей поз. 6.06.2(1,3). Циркуляция раствора сульфата аммония в которых осуществляется за счет разности температур раствора сульфата аммония в верхней и нижней части аппарата поз.6.06.2(1,3).

В выносном подогревателе поз. 6.06.1(1) происходит нагрев рабочего раствора паром  $P = 0,5$  МПа, подаваемым в межтрубное пространство, с температурой не более 125 °С. Образовавшийся паровой конденсат через конденсатоотводчик поз. 6.16(1) поступает в подогреватель поз. 6.04(1) для подогрева рабочего раствора сульфата аммония.

Выпаривание раствора сульфата аммония производится в испарителе поз. 6.06.2 (1) под избыточным давлением соковых паров не более 0,05 МПа. Образующийся в процессе испарения соковый пар поступает на очистку от унесенных капель раствора и паров аммиака в скруббер поз. 6.71(1), а затем в межтрубную часть в качестве теплоносителя испарителя кристаллизатора поз. 6/07(1). В результате испарения воды из раствора содержание сульфата



аммония повышается до 50 - 51,5 % и достигается состояние насыщения. Дальнейшее повышение содержания сульфата аммония нежелательно, потому что может привести к образованию кристаллов и забивке трубопровода вывода насыщенного раствора в испаритель кристаллизатор поз. 6.07(1). При опорожнении подогревателя поз. 6.06.1(1) и испарителя поз. 6.06.2(1), трубопровода вывода насыщенного раствора из испарителя поз. 6.06.2(1) раствор сульфата аммония сливается в сборник поз. 6.01(1)» [24].

При повышении давления соковых паров более 0,05 МПа конденсат сокового пара из гидрозатвора выдавливается в фазоразделитель поз. 6.70(1) и из него стекает в сборник поз. 6.81, а пар сбрасывается в холодильник поз. 6.73, где конденсируется и в виде конденсата самотеком поступает в сборник орошающего раствора поз. 6.76(1).

Линия подсоединения гидрозатвора врезана в верхнюю часть трубопровода сокового пара и в случае переброса раствора из испарителя поз. 6.06.2(1) в скруббер поз. 6.71(1), попадание раствора в гидрозатвор исключено.

### **2.1.3 Вывод конденсата пара P= 0,5 МПа за пределы цеха**

Конденсат пара P= 0,5 МПа отводится из межтрубного пространства выносного подогревателя поз. 6.06.1(1) через конденсатоотводчик поз.6.16(1), межтрубное пространство подогревателя поз.6.04(1) и холодильник поз.6.17, охлаждаемый оборотной водой, в цех №24 получения лактама.

Часть парового конденсата подается на подпитку цикла захоложенной воды производства капролактама 1 очереди и на подпитку цикла захоложенной воды производства «Полиамид-6». Паровой конденсат с температурой 70°C, через врезку трубопровода из линии выдачи парового конденсата в кор.709 цеха №24, поступает на охлаждение в холодильник поз.6.18 с помощью оборотной воды до температуры 50°C и подается по отдельным трубопроводам подпитки в сборник поз.Е-71 и сборник поз. Е-3 кор.724 циклов захоложенной воды производства капролактама и установки производства захоложенной воды цеха №25.

## **2.1.4 Выпаривание и кристаллизация сульфата аммония в испарителях-кристаллизаторах под вакуумом**

Технологическая схема стадии выпаривания приведена в приложении А.

Выпаривание и кристаллизация сульфата аммония под вакуумом от 0,075 до 0,09 МПа производится в испарителях-кристаллизаторах поз. 6.07(1,3).

Вакуум в системе испарителей-кристаллизаторов создается за счет конденсации соковых паров в кожухотрубных конденсаторах поз. 6.28(1,3), 6.27(1,3) и отсоса не сконденсировавшихся паров и газов с помощью водокольцевых вакуум-насосов поз. 6.26(1,3,5,7,9).

На водокольцевые вакуум-насосы поз.6.26(1,3,5,7,9) подается охлажденная вода из сборника поз.6/30 насосом поз.6.43.4(1,2). Вода охлаждается в холодильнике поз. 6.31 заоложенной водой, поступающей из коллектора прямой заоложенной воды, установки получения заоложенной воды кор.724 цеха №25. Слив воды с вакуум-насосов поз. 6.26 производится в сборник поз.6.30.

Насыщенный раствор с содержанием сульфата аммония от 50 до 51,5 % и температурой не более 125 °С из предварительного испарителя поз. 6.06.2(1) самотеком поступает в нижнюю часть испарителя-кристаллизатора поз. 6.07(1).

Испаритель-кристаллизатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, имеющим центральную циркуляционную трубу. Нагрев раствора в выносном подогревателе до температуры от 55 до 85 °С происходит за счет утилизации тепла соковых паров, поступающих с 1 ступени выпаривания и пара  $P=0,5$  МПа из коллектора.

В результате нагрева раствора в подогревателе происходит циркуляция раствора снизу аппарата вверх по трубам в испарительную часть аппарата, где часть воды из раствора испаряется, а образовавшийся пересыщенный раствор по центральной трубе возвращается в нижнюю часть аппарата, являющуюся основной зоной роста кристаллов. Крупные кристаллы осаждаются в нижней

конусной части испарителей-кристаллизаторов от 50 до 55 % объемных по наклонному трубопроводу выводятся в барометрический кристаллоприемник с мешалкой поз. 6.08(1), предназначенный для приёма раствора с двух 1-й и 3-й выпарных систем.

Для вывода инертных газов из межтрубного пространства встроенного теплообменника вакуум-кристаллизатора поз. 6.07(1) предусмотрена линия, соединяющая межтрубное пространство встроенного теплообменника с испарительной частью вакуум-кристаллизатора поз. 6.07(1).

Образовавшийся в результате выпаривания раствора сульфата аммония в испарителе-кристаллизаторе соковый пар поступает на очистку от унесенных капель раствора сульфата аммония, паров аммиака в скруббер поз. 6.72(1).

### **2.1.5 Очистка сокового пара**

В процессе выпаривания в результате нагрева раствора сульфата аммония в выпарном аппарате поз. 6.06.2(1) и испарителе-кристаллизаторе поз. 6.07(1) происходит частичное разложение соли сульфата аммония на свободный аммиак и свободную серную кислоту, которая остается в растворе:

Пары свободного аммиака вместе с соковым паром подаются на очистку в нижнюю часть скруббера поз.6.71(1) и поз.6.72(1) под нижнюю секцию тарелок. Скруббер представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат, оборудованный двумя секциями щелевых тарелок. Нижняя секция тарелок предназначена для поглощения паров аммиака, входящих в состав сокового пара. На нижнюю секцию тарелок подается в виде орошения слабый раствор сульфата аммония с концентрацией не более 12 % с содержанием свободной серной кислотой не более 1 г/л. Слабый раствор сульфата аммония, подаваемый на нижнюю секцию тарелок скруббера поз.6.72(1) предварительно охлаждается в кожухотрубном теплообменнике поз. 6.80 оборотной водой.

Предусмотрена подача орошающего раствора и помимо холодильника поз. 6.80 по линии байпаса. При контакте орошающего раствора сульфата

аммония с парами аммиака, в результате реакции нейтрализации, образуется сульфат аммония, который переходит в орошающий раствор. Затем из нижней части скрубберов поз.6.71(1), поз.6.72(1) самотеком поступает в сборники поз.6.75, поз.6.76(1), соответственно, откуда насосами поз.6.78, поз.6.79 соответственно вновь подается на орошение скрубберов. Верхняя секция тарелок скрубберов поз. 6.71(1), 6.72(1), выполняет роль капле отбойника и предназначена для отделения капель раствора сульфата аммония, унесенных вместе с соковым паром.

В результате нейтрализации аммиака серной кислотой в скрубберах поз. 6.71(1), поз.6.72(1,3) происходит постоянное увеличение концентрации сульфата аммония в орошаемых растворах. Для поддержания постоянной концентрации сульфата аммония в растворе, на всас насосов поз.6.78 и поз.6.79 из сборника поз.6.81, насосами поз.6.82(1,2) подается конденсат сокового пара в виде подпитки.

«Образующиеся избытки циркуляционных растворов сульфата аммония по линиям перелива из сборников поз. 6.75, 6.76(1) поступают на нейтрализацию в сборник поз. 6.45. Процесс нейтрализации свободной серной кислоты в циркулирующих растворах сульфата аммония ведется 5% аммиачной водой до значения рН от 5,0 до 8,5. Аммиачная вода с концентрацией 5 % поступает из отделения аргона цеха №11 по трубопроводу в сборник поз.6.45.

Нейтрализация производится при перемешивании циркуляцией по схеме: сборник поз. 6.45 → насос поз. 6.43.10 → сборник поз. 6.45. Нейтрализованный раствор сульфата аммония из сборника поз. 6.45 насосами поз. 6.43.10 подается в напорную емкость поз. 6.25.

### **2.1.6 Сбор и выдача конденсата сокового пара за пределы цеха**

Очищенный в скруббере поз. 6.72(1) соковый пар поступает далее на конденсацию в кожухотрубчатые конденсатор поз.6.28(1), поз.6.27(1), охлаждаемые оборотной водой. Не сконденсировавшиеся пары и газы из конденсаторов поз.6.28(1), поз.6.27(1) отсасываются водокольцевыми вакуум-

насосами поз.6.26 (1,3,5,7,9). Инертные газы с бачков распределителей вакуум-насосов через общий коллектор сбрасываются в атмосферу. Образовавшийся в конденсаторе поз. 6.28(1) и поверхностном конденсаторе 6.27(1) конденсат сокового пара по трубопроводам самотеком поступает в сборник поз. 6.30. Избыток воды, образующийся за счет конденсации соковых паров в вакуум-насосах поз.6.26(1,3,5,7,9) из сборника поз.6.30 поступает по переливу в сборник поз. 6.81.

В сборник поз.6.81 поступает конденсат сокового пара, образовавшийся в результате утилизации тепла сокового пара 1 ступени выпарки в межтрубном пространстве встроенного подогревателя испарителя-кристаллизатора поз. 6.07(1)» [24].

В сборнике поз. 6.81 предусмотрен сброс конденсата сокового пара от гидрозатворов поз. 6.70(1,3).

Конденсат сокового пара из сборника поз. 6.81 со значением рН от 6 до 9 насосом поз. 6.82(1,2) подается на охлаждение в теплообменник поз. 6.21, охлаждаемый обратной водой и с температурой не более 65 °С поступает далее на НДС в цех №39. Часть конденсата сокового пара подается в сборник поз. 6.25.

«Раствор сульфата аммония при переполнении и опорожнении напорной емкости поз. 6.25 по линии перелива поступает в дренажный сборник поз.6.40.

### **2.1.7 Подача растворов сульфата аммония в промывные точки**

С целью предотвращения возможных забивок трубопроводов, запорной арматуры, смотровых стекол аппаратов кристаллами сульфата аммония, затрудняющих ведение технологического процесса, предусмотрена периодическая промывка.

Самотечной промывки рабочим раствором сульфата аммония, поступающим из напорной емкости поз. 6.05(1).

Рабочий раствор сульфата аммония из напорной емкости поз. 6.05(1) самотеком подается на промывку смотровых стекол предварительных испарителей поз. 6.06.2(1,3) и испарителей-кристаллизаторов поз. 6.07(1,3),

конусной части испарителей-кристаллизаторов поз. 6/07(1,3), линий перетока между предварительными испарителями поз.6.06(1,3) и испарителями-кристаллизаторами поз. 6.07(1,3), конусной части предварительных испарителей поз. 6.06.2(1,3).

Самотечной промывки слабым (12 %) раствором сульфата аммония, поступающим из напорной емкости поз. 6.25. Слабый раствор сульфата аммония (12 %) из напорной емкости поз. 6.25, самотеком подается на промывку смотровых стекол предварительных испарителей поз. 6.06.2(1,3) и испарителей-кристаллизаторов поз. 6.07(1,3), линий перетока между предварительными испарителями поз. 6.06.2(1,3) и испарителями-кристаллизаторами поз. 6.07(1,3), верхних тарелок скрубберов поз. 6.71(1,3) и поз. 6.07(1,3), верхних тарелок скрубберов поз. 6.71(1,3) и поз. 6.72(1,3), промывку предварительных испарителей поз. 6.06.2(1,3).

Промывки под давлением от насоса поз. 6.82(1,2) конденсатом сокового пара, поступающим из сборника поз. 6.81» [24].

Конденсат сокового пара под давлением от насоса поз. 6.82(1,2) из сборника поз. 6.81, подается на промывку конусной части и верхней части испарителей-кристаллизаторов поз. 6.07(1,3), линию перелива из кристаллоприемника поз. 6-08(1) и сборник поз.6.01(1), на линию подачи суспензии сульфата аммония из уплотнителя поз. 6.08(3) в центрифугу поз. 6.09(1), на промывку верхних тарелок скрубберов поз. 6.71(1,3), на промывку сеток сушилок поз. 6.43.5(1-4), промывку линий всаса и нагнетания насосов поз.6.11.1(1,2), насосов поз.6.11.2(1,2), насосов поз 6.10.2(1,2) и насоса поз.6.10.1, а так же на линию перелива с уплотнителя поз.6.08(3) в отстойник двухкамерный для смолы поз.6.10.

### **2.1.8 Сбор стоков**

«Переливы раствора сульфата аммония из аппаратов, сливы раствора сульфата аммония при опорожнении аппаратов, насосов, собираются в заглубленном дренажном сборнике поз.6.40. В зависимости от уровня в сборнике, с помощью насоса поз. 6.41, раствор сульфата аммония

откачивается в емкость поз. 6.01(1,2). При полном опорожнении систем выпаривания и превышении максимального уровня в сборниках поз.6/01(1,2) раствор сульфата аммония откачивается в хранилища раствора сульфата аммония поз. 11.01(1,2) корпуса 713 цеха получения лактама №24, где смешивается с исходным раствором. В целях предотвращения образования плотного осадка сульфата аммония предусмотрена циркуляция раствора по схеме: сборник поз. 6.40 → насос поз. 6.41 → сборник поз. 6.40» [24].

### **2.1.9 Отделение кристаллов сульфата аммония от маточного раствора на пульсирующих центрифугах**

Суспензия с общим содержанием кристаллов сульфата аммония от 50 до 55 % объёмных из испарителя-кристаллизатора поз. 6.07(1,3) через барометрический спуск поступает в кристаллоприемник поз. 6.08(1). Кристаллоприемник снабжен рамной мешалкой в целях предотвращения осаждения кристаллов в аппаратах. Во избежание забивок пьезотрубок уровнемеров в них постоянно подается пар  $P = 0,5$  МПа через регулирующие шайбы. Схемой предусмотрена световая и звуковая сигнализация минимального и максимального уровней в кристаллоприемнике поз. 6.08(1). Во избежание переполнения кристаллоприемника поз. 6.08(1) суспензией предусмотрена линия перелива в емкость поз.6.01(1). Кристаллоприемник поз.6.08(1) принимает раствор с испарителей-кристаллизаторов поз.6.07(1,3). Из кристаллоприемника раствор поступает на линию всаса ротационных насосов поз.6.11-1.(1,2). Далее суспензия перекачивается ротационными насосами поз.6.11-1.(1,2) в нижнюю конусную часть уплотнителя поз.6.08(3), где происходит сгущение с фазоразделением на пульпу с концентрацией до 70 % объёмных и слабый раствор самотёком, поступающий по линии перелива в отстойник двухкамерный для смолы поз. 6.10. Отделение кристаллов от маточного раствора производится на горизонтальной центрифуге поз. 6.09(1) пульсирующего типа, производительностью 35 т/час. Предусмотрена подача раствора в уплотнитель поз.6.08(3) и со второй выпарной нитки (2 и 4 выпарные системы) и наоборот в уплотнитель поз.6.08(2) и с первой выпарной

нити (1 и 3 выпарные системы) для вывода в резерв или ремонт центрифуги поз. 6.09(2) и поз. 6.09(1) соответственно.

«Кристаллы сульфата аммония после центрифуги с содержанием влаги не более 1,5 % объёма, по течке сыпаются на наклонный ленточный транспортер поз. 6.101 и далее подается на сушку в сушилку «кипящего» слоя поз.6.43.5(1,3). В нижнем конце, под натяжным барабаном транспортера поз.6.101 установлена приемная воронка, через которую в случае переполнения центрифуги поз.6.09(1) и попадания суспензии на транспортер, суспензия с транспортера сливается в воронку и по наклонному трубопроводу из воронки стекает в дренажный сборник поз.6.40.

Отделенный от кристаллов маточный раствор после центрифуг по трубопроводу стекает в сборник рабочего раствора поз.6.01(1), где перемешивается со свежим раствором сульфата аммония с помощью рамной мешалки и снова возвращается в цикл выпаривания и кристаллизации сульфата аммония» [24].

#### **2.1.10 Сушка кристаллов сульфата аммония в сушилке «кипящего» слоя, пылеулавливания**

Каждой выпарной нитке соответствует две сушилки «кипящего» слоя поз. 6.43.5(1,3), одна из которых резервная.

Кристаллы сульфата аммония после центрифугирования с содержанием влаги не более 1,5 % наклонными транспортерами поз. 6.101 подаются в горизонтальную сушилку «кипящего» слоя поз. 6.45.5(1,3). Сушка кристаллов сульфата аммония производится топочными газами с температурой не выше 190 °С. Топочные газы образуются в результате смешивания продуктов сгорания природного газа в камере горения поз.6.43.3(1,3) с избытком воздуха, нагнетаемого воздуходувками поз. 6.43.2(1,3). Забор воздуха, предварительно очищенного в фильтре поз. 6.43.1(1,3) от механических примесей, производится из атмосферы.

Топочные газы поступают под перфорированную решетку зону сушки сушилки, создавая псевдоожиженный («кипящий») слой кристаллов сульфата



аммония под решеткой. Зона сушки разделена вертикальной перфорированной стенкой на зону загрузки кристаллов сульфата аммония и собственно зону сушки. За счет перфорированной стенки в зоне загрузки под перфорированной решеткой создается большее давление топочных газов, чем в зоне сушки, тем самым предотвращается образование завалов на решетке в месте подачи кристаллов сульфата аммония. Для охлаждения кристаллов сульфата аммония перед подачей его на склад, в сушилке предусмотрена зона охлаждения, куда воздуходувкой поз. 6.43.2 подается воздух, засасывается через фильтр поз. 6.43.1 из атмосферы.

Природный газ из заводской сети с давлением от 0,2 до 0,5 МПа поступает на газораспределительные устройства цеха, где осуществляется его редуцирование до давления от 0,05 до 0,12 МПа.

Расход воздуха в камеру горения и зону охлаждения, разрежение в сушилке регулируется вручную шиберами, установленными на нагнетании воздуходувки поз. 6.43.2(1,3), на всасе мокрого центробежного вентилятора поз. 6.43.9(1,3).

Отработанные топочные газы после сушилки поз. 6.43.5 проходят очистку от унесенного сульфата аммония в двухступенчатой пылеулавливающей установке. Первой ступенью является циклонная батарея поз. 6.43.6(1), в состав которой входят 6 циклонов, из которых уловленный сульфат аммония через шлюзовой (секторный) затвор ссыпается на ленточный транспортер поз. 6.136, где смешивается с сульфатом аммония, поступающим из сушилки.

Вторая ступень состоит из центробежного вентилятора мокрой очистки поз. 6.43.9 и циклонного отделения мокрой очистки. На всас центробежного вентилятора мокрой очистки подается 12 % раствор сульфата аммония в количестве не более 9 м<sup>3</sup>/ч из сборника поз. 6.25. В циклонном мокром отделителе раствор сульфата аммония отделяется от выхлопных топочных газов и самотеком поступает в сборник поз. 6.45, откуда насосом поз. 6.43.10 в зависимости от уровня подается в сборник поз. 6.25. В сборник поз. 6.45 по

переливной линии поступает избыток орошающего раствора из сборников поз.6.75 и поз. 6.76. После очистки увлажненные топочные газы с содержанием сульфата аммония не более 200 мг/м<sup>3</sup> выбрасываются в атмосферу.

Высушенный кристаллический продукт направляется на фасовку и складирование.

## **2.2 Технические предложения по оптимизации процесса**

На размеры кристаллов сульфата аммония наиболее существенно влияет организации процесса стадии кристаллизации и конструктивное оформление самого кристаллизатора. На основании проведенного анализа литературных данных по закономерностям и возможностям оптимизации процесса массовой кристаллизации сульфата аммония предлагается ввести дополнительный циркуляционный контур, гладкую рубашку на циркуляционной трубе, дозировку раствора хлорида магния в упариваемый раствор сульфата аммония [18]-[20]. Таким образом создаётся дополнительный циркуляционный контур за счет отбора с помощью насоса из зоны кристаллизации части потока циркуляционного контура, содержащего мелкие кристаллы сульфата аммония, нагреванием этой части потока и вводом в верхнюю часть вертикальной центральной трубы, также предполагается ввод в дополнительный циркуляционный контур водного раствора хлорида магния с концентрацией 0,01-0,02 % масс., при массовом соотношении потока циркуляционного контура и потока дополнительного циркуляционного контура равном (2-4):1, причем точка отбора части потока циркуляционного контура находится в верхней половине вертикальной центральной трубы. Гладкая рубашка на циркуляционной трубе позволяет регулировать температуру в зоне кристаллизации таким образом, что мелкие кристаллы растворяются при повышении температуры, и интенсифицируется рост

крупных кристаллов. Схема организации процесса кристаллизации приведена на рисунке 2.

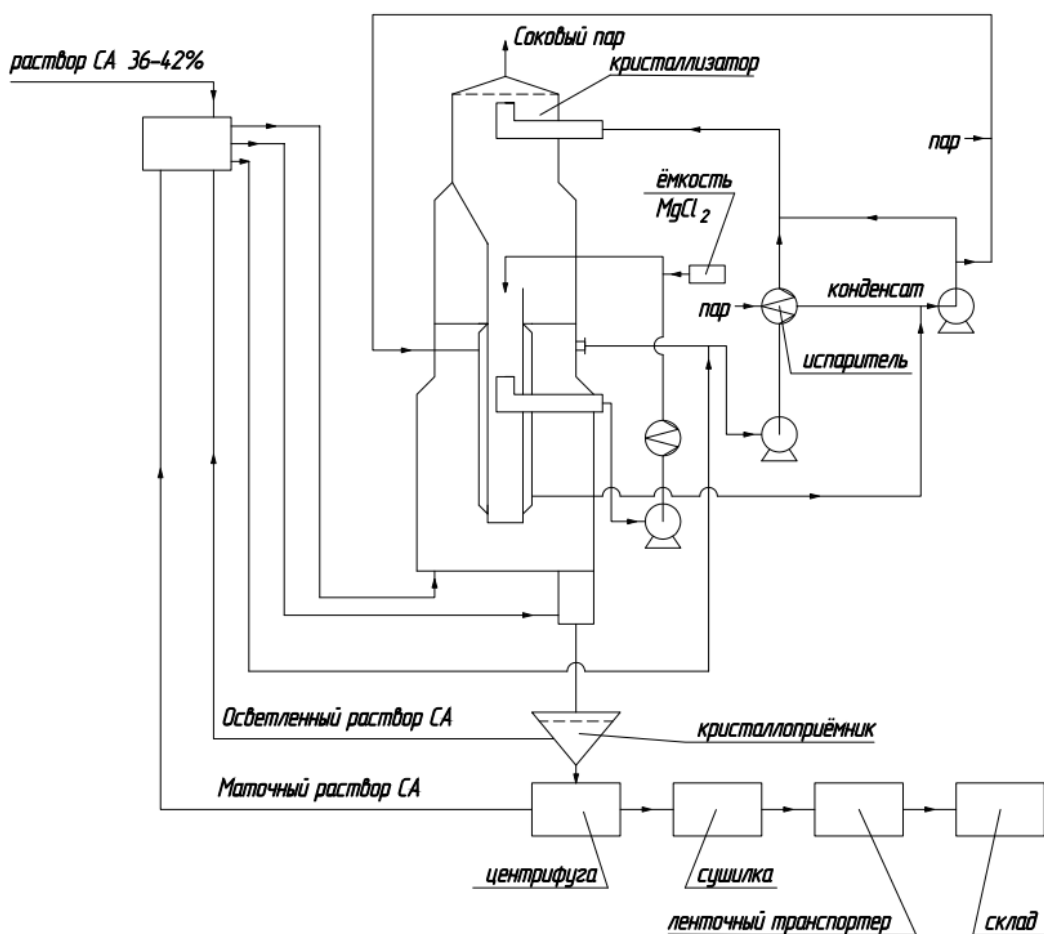


Рисунок 2– Предлагаемая технологическая схема стадии кристаллизации

«Организация дополнительного циркуляционного контура позволяет улавливать значительную часть мелких кристаллов сульфатов аммония, растворять их и возвращать в раствор сульфата аммония на стадию кристаллообразования. Отбор этого дополнительного циркуляционного контура должен осуществляться из верхней половины вертикальной центральной трубы - в зоне наибольшей концентрации мелких кристаллов сульфата аммония.

Оптимальные результаты достигаются при массовом отношении потока циркулирующего контура и потока дополнительного циркуляционного

контура равного (2-4):1, что подтверждается результатами испытаний, приведенных в таблице 3. Введение хлорида магния улучшает гранулометрический состав и способствует росту кристаллов, что подтверждается результатами испытаний» [19].

Таблица 2 – Опытные данные по влиянию технологических параметров на фракционное распределение кристаллов сульфата аммония

№ опыта	Наличие контура циркуляции	Концентрация хлорида магния, % масс	Массовое соотношение циркуляционных контуров	Выход (%масс) кристаллов сульфата аммония с размером, мм		
				15-2,5	0,5-1,4	менее 0,5
1	-	-	-	70	25	5
2	+	0,01	3:1	81	16	3
3	+	0,02	3:1	83	14	3
4	+	0,005	3:1	79	17	4
5	+	0,025	3:1	83	15	2
6	+	0,015	3:1	82	16	2
7	+	0,015	2:1	81	15	4
8	+	0,015	4:1	82	14	4
9	+	0,015	1:1	72	21	7
10	+	0,015	5:1	75	19	6

Как видно из результатов испытаний, проведение предлагаемого способа получения кристаллического сульфата аммония позволяет получать целевой продукт с устойчивым содержанием кристаллической фракции сульфата аммония 1,5-2,5 мм 80% и выше, в соответствии с предлагаемыми техническими решениями:

-организуется новый циркуляционный контур за счет обора части потока упаренного раствора из верхней части циркуляционной трубы и возврат его в верхнюю часть кристаллизатора с дополнительным нагревом в выносном теплообменнике;

- введение в дополнительный поток растворенного хлорида магния в массовом соотношении 0,01 - 0,02 % от массы потока;

- массовое соотношение потока циркуляционного контура и потока дополнительного циркуляционного контура должно находиться в пределах (2-4):1;

-температура потока в циркуляционной трубе должна регулироваться за счет рубашки обогреваемой паровым конденсатом.

Исходя из приведенной в таблице 3 информации, можно сделать выводы о влиянии отдельных технических решений на размер и распределение по фракциям кристаллов сульфата аммония.

Снижение концентрации хлорида магния до 0,005% масс. приводит к снижению выхода этой кристаллической фракции, а увеличение его концентрации до 0,025% не приводит к заметному увеличению выхода этой фракции [30].

Изменение массового соотношения обоих потоков как в меньшую, так и в большую сторону, не приводит к желаемому положительному техническому эффекту - выход кристаллов сульфата аммония фракции 1,5-2,5 мм меньше 80%.

При отборе части потока циркуляционного контура в точке, находящейся посередине или в нижней половине вертикальной центральной трубы, снижается производительность процесса кристаллизации сульфата аммония [26].

Наличие дополнительного циркуляционного контура увеличивает время роста кристаллов в цикле и способствует интенсификации перемешивания суспензии в кристаллизаторе, что, в конечном итоге приводит к увеличению доли крупных кристаллов.

Введение рубашки на циркуляционной трубе позволяет регулировать размер кристалла за счет первоочередного растворения мелкой фракции кристаллов в циркуляционном контуре из-за повышения температуры раствора [29].

Таким образом достигается желаемый эффект.

### 3 Расчетная часть

#### 3.1 Расчет материального баланса кристаллизатора

Исходя из описанных ранее технических решений входящие и выходящие материальные потоки кристаллизатора не меняются. Изменяется только кратность циркуляции раствора, вводится новый циркуляционный контур. То есть производительность установки не изменится. Для расчетов будем использовать материальный баланс существующего кристаллизатора.

Таблица 3 – Материальный баланс стадии кристаллизации

Вход в кристаллизатор		Выход из кристаллизатора	
Наименование компонента	Расход, кг/ч	Наименование компонента	Расход, кг/ч
Насыщенный раствор сульфата аммония		Суспензия сульфата аммония	
Сульфат аммония	10727,39	Сульфат аммония	11300,03
Гидроксиламинсульфат	59,9	в т. ч. в твердой фазе	8254
Капролактам	112,1	Гидроксиламинсульфат	62,97
Органические примеси	148,6	Капролактам	117,85
Вода	9344,61	Органические примеси	156,18
Итого:	20392,6	Вода	3887,58
Рабочий раствор сульфата аммония		Итого:	15524,61
Сульфат аммония	550,03	Соковый пар	
Гидроксиламинсульфат	3,07	Сульфат аммония	95
Капролактам	5,75	Вода (капли)	37
Органические примеси	7,58	Вода (пар)	7013,51
Вода	769,90	Итого:	7145,51
Итого:	1336,33	-	-
Раствор сульфата аммония из сборника 6.25		-	-
Сульфат аммония	95	-	-
Вода	665	-	-
Итого:	760	-	-
Раствор на промывку		-	-
Сульфат аммония	22,61	-	-
Вода	158,58	-	-
Итого:	181,19	-	-
Всего:	22670,12	Всего:	22670,12

Для действующего кристаллизатора характерно распределение кристаллов исходя из их геометрических размеров по фракциям представленное в таблице 4.

Таблица 4 – Фракционный состав кристаллического сульфата аммония в существующем процессе

Наименование потока	Состав, %масс	Расход кг/ч
Фракция 1,5-2,5 мм	70	5778
Фракция 0,5-1,4	25	2063
Фракция менее 0,5	5	413
Итого	100	8254

Применяя предложенные в предыдущем разделе технические решения возможно повысить содержание крупных кристаллов (1,5-2,5мм) и снизить содержание мелких (до 0,5мм). Выберем наиболее привлекательный вариант с точки зрения состава и наименьших энергетических затрат на циркуляцию. Фракционный состав продукта полученного при модернизации схемы приведен в таблице 5.

Таблица 5 - Фракционный состав кристаллического сульфата аммония в предлагаемом процессе

Наименование потока	Состав, %масс	Расход, кг/ч
Фракция 1,5-2,5 мм	82	6768
Фракция 0,5-1,4	16	1321
Фракция менее 0,5	2	165
Итого	100	8254

Определим конкретные условия работы кристаллизатора. Кратность циркуляции в новом контуре будет составлять 3:1, концентрация раствора хлорида магния 0,015% массовых. Примем расчетную разность температур упаренного раствора в циркуляционной трубе 5°C. Так как на равновесие процесса образования зародышей кристаллов оказывают сильное даже незначительные тепловые воздействия. Таким образом можно снизить долю

мелких кристаллов при движении раствора по циркуляционной трубе кристаллизатора

### 3.2 Расчет теплового баланса кристаллизатора

Тепловой баланс кристаллизатора определяется уравнением 1 [7]:

$$Q_{\text{ф.р.с.а.}} + Q_{\text{т/о}} = Q_{\text{ф.с.с.а.}} + Q_{\text{исп}} + Q_{\text{кр}} \quad (1)$$

Найдем физическое тепло раствора сульфата аммония, поступающего в кристаллизатор.

Примем теплоемкость растворов сульфата аммония примем по теплоемкости чистых растворов без органических примесей. Это допущение упростит расчет при допустимой для технических расчетов точности. Данные по теплоемкости растворов сульфата аммония представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимость теплоемкости раствора сульфата аммония от концентрации

Концентрация раствора, % масс.	Теплоемкость, Дж/(кг*К)
3,5	4030
12,8	3680
32,8	3090
38	2915
42	2788
50	2535

Применяя методы регрессионного анализа найдем функциональную зависимость теплоемкости раствора от концентрации. Наиболее адекватно ее описывает линейное уравнение 2:

$$C_{\text{р.р.с.а.}} = -31,671 * \bar{x}_p + 4118,4 \quad (2)$$



Поток насыщенного раствора сульфата аммония из предварительного испарителя поз. 6.06.2 имеет массовую концентрацию по сульфату аммония  $x_p=54,18\%$ , тогда его теплоемкость будет  $C_p=2402$  Дж/(кг\*К)

Поток рабочего раствора сульфата аммония из напорной емкости для раствора сульфата аммония поз. 6.05 имеет массовую концентрацию  $x_p=42,39\%$ , тогда его теплоемкость будет  $C_p=2775$  Дж/(кг\*К)

Поток раствора сульфата аммония из напорной емкости для раствора сульфата аммония поз. 6.25, а также раствор из этой емкости на промывку имеют массовую концентрацию  $x_p=12,5\%$ , тогда их теплоемкость будет  $C_p=3723$  Дж/(кг\*К)

Основываясь на данных материального баланса рассчитаем тепло отдельных потоков по формуле 3:

$$Q_{\phi} = G \cdot C_{p.p.c.a} \cdot t \quad (3)$$

Тепло насыщенного раствора сульфата аммония из предварительного испарителя поз. 6.06.2:

$$Q_{\phi 1} = 20392,6 \cdot 2402 \cdot 408 = 19495 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 5,55 \text{ МВт}$$

Тепло рабочего раствора сульфата аммония из напорной емкости для раствора сульфата аммония поз. 6.05

$$Q_{\phi 2} = 1336,3 \cdot 2775 \cdot 408 = 1475,9 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 0,42 \text{ МВт}$$

Тепло раствора сульфата аммония из напорной емкости для раствора сульфата аммония поз. 6.25

$$Q_{\text{фз}} = 760 \cdot 3723 \cdot 408 = 1126 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 0,32 \text{ МВт}$$

Тепло раствора сульфата аммония из напорной емкости для раствора сульфата аммония поз. 6.25 на промывку

$$Q_{\text{ф4}} = 181,2 \cdot 3723 \cdot 408 = 268 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 0,08 \text{ МВт}$$

Тогда общее физическое тепло потоков, поступающих кристаллизатор, будет по формуле 4:

$$Q_{\text{ф.р.с.а.}} = \sum_{i=1}^4 Q_{\text{ф.р.с.а.}} \quad (4)$$

$$Q_{\text{ф.р.с.а.}} = 19495 + 1475,9 + 1126 + 268 = 22364,9 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 6,21 \text{ МВт}$$

Вычислим тепло испарения сокового пара по формуле 5:

$$Q_{\text{исп}} = G_{\text{с.п.}} \cdot r_{\text{с.п.}} \quad (5)$$

$$Q_{\text{исп}} = 7013 \cdot 2382000 = 16705 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 4,6 \text{ МВт}$$

Найдем тепло кристаллизации сульфата аммония по формуле 6:

$$Q_{\text{кр}} = G_{\text{кр}} \cdot \lambda_{\text{кр}} \quad (6)$$

$$Q_{\text{кр}} = 8254 \cdot 82300 = 679 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 0,19 \text{ МВт}$$

В кристаллизаторе происходит процесс выделения кристаллов. По данным технологического регламента кристаллической фазы выделяется 8254 кг/ч. Концентрация маточного раствора имеет массовую концентрацию по сульфату аммония  $x_p=41,9\%$ , тогда его теплоемкость будет

$C_p=2791 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ . Теплоемкость твердых кристаллов по данным [13] составляет  $1000 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ .

Найдем физическое тепло суспензии сульфата аммония по уравнению 7:

$$Q_{\text{ф.с.с.а.}} = G_{\text{кр}} \cdot C_{\text{кр}} \cdot t_{\text{кр}} + G_{\text{р-ра}} \cdot C_{\text{р-ра}} \cdot t_{\text{кр}} \quad (7)$$

$$Q_{\text{ф.с.с.а.}} = 8254 \cdot 1000 \cdot 323 + 7270 \cdot 2791 \cdot 323 = 9219 \frac{\text{МДж}}{\text{ч}} \text{ или } 2,46 \text{ МВт}$$

Сводные данные по тепловому балансу представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Тепловой баланс предлагаемого кристаллизатора

Приход		Расход	
Наименование	Тепловой поток, МВт	Наименование	Тепловой поток, МВт
Физическое тепло раствора сульфата аммония	6,67	Физическое тепло суспензии сульфата аммония	2,46
Тепло к циркуляционной трубе	0,2	Тепло испарения сокового пара	4,6
Тепло кристаллизации	0,19	-	-
Итого	7,06	Итого	7,06

### 3.3 Конструктивный расчет встроенного теплообменника

Количество теплоты, передаваемое раствору от парового конденсата, в рубашке составляет  $200 \text{ кВт}$ . В расчетах теплофизические константы потоков приняты исходя из данных [20], [23], Температура упариваемого раствора меняется от  $45^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ , температура конденсата от  $120$  до  $75^\circ\text{C}$ . Тогда

$$\Delta t_{\text{г}} = 120 - 50 = 70^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{м}} = 75 - 45 = 30^\circ\text{C}$$

Среднегеометрическая разность температур по формуле 8:

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{\Delta t_{\text{б}} - \Delta t_{\text{м}}}{\ln \frac{\Delta t_{\text{б}}}{\Delta t_{\text{м}}}} \quad (8)$$

$$\Delta t_{\text{cp}} = \frac{70 - 30}{\ln \frac{70}{30}} = 47^{\circ}\text{C}$$

Так как выполняется условие  $\frac{t_2^{\parallel}}{t_2^{\perp}} < 2$

Температуру конденсата найдем как среднее арифметическое

$$t_{2\text{cp}}^{\parallel} = \frac{110 + 80}{2} = 95^{\circ}\text{C}$$

Так как выполняется условие  $\frac{t_1^{\parallel}}{t_1^{\perp}} < 2$

Температуру раствора найдем как среднее арифметическое

$$t_{2\text{cp}}^{\perp} = \frac{50 + 45}{2} = 47,5^{\circ}\text{C}$$

Необходимое количество конденсата по уравнению 9:

$$G_2 = \frac{Q_{\text{т/о}}}{c_p \cdot (t_2^{\parallel} - t_2^{\perp})} \quad (9)$$

$$G_2 = \frac{200}{4,21 \cdot (110 - 80)} = 1,58 \text{ кг/с}$$

Диаметр трубы существующего кристаллизатора 0,4м. Тогда скорость течения упаренного раствора в циркуляционной трубе по формуле 10:

$$w_1 = \frac{G_1}{\rho \cdot \frac{\pi \cdot d_1^2}{4}} \quad (10)$$

$$w_1 = \frac{4,31}{1282 \frac{3,14 \cdot 0,4^2}{4}} = 0,026 \text{ м/с}$$

Критерий Рейнольдса для упаренного в циркуляционной трубе по формуле 11:

$$Re_{1f}^I = \frac{w_1 \cdot d_1}{\nu_1^I} \quad (11)$$

$$Re_{1f}^I = \frac{0,026 \cdot 0,4}{0,62 \cdot 10^{-6}} = 17279$$

Режим движения – турбулентный, соответственно найдем критерий Нуссельта по формуле 12:

$$Nu_{1f}^I = 0,023 \cdot Re_{1f}^{0,8} \cdot Pr_{1f}^{0,4} \cdot \left( \frac{Pr_{1f}}{Pr_{ст}} \right)^{0,25} \quad (12)$$

Температура стенки циркуляционной трубы со стороны упариваемого раствора по формуле 13:

$$t_{ст1} = t_{2ср}^I - \frac{\Delta t_{ср}}{2} \quad (13)$$

$$t_{ст1} = 95 - \frac{47}{2} = 71,5^\circ\text{C}$$

Критерии Прандтля найдем по формуле 14:

$$Pr = \frac{c \cdot \mu}{\lambda} \quad (14)$$

$$Pr_{ст} = \frac{1838 \cdot 1,423 \cdot 10^{-3}}{0,516} = 5,07$$

$$Pr_{1f} = \frac{1878 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3}}{0,418} = 4,94$$

Тогда:

$$Nu_{1f}^l = 0,023 \cdot 10968^{0,8} \cdot 4,94^{0,4} \cdot \left(\frac{4,94}{5,07}\right)^{0,25} = 985$$

Коэффициент теплоотдачи от раствора стенке циркуляционной трубе по формуле 15:

$$\alpha_1^l = Nu_{1f}^l \cdot \frac{\lambda}{d_1} \quad (15)$$

$$\alpha_1^l = 985 \cdot \frac{0,418}{0,4} = 1029 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Необходимо найти коэффициент теплоотдачи от конденсата к циркуляционной трубе.

Скорость конденсата в межтрубном пространстве по формуле 16:

$$w_2 = \frac{G_2}{\rho \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (D_1^2 - d_2^2)} \quad (16)$$

$$w_2 = \frac{1,58}{958 \cdot \frac{3,14}{4} \cdot (0,5^2 - 0,43^2)} = 0,478 \text{ м}/\text{с}$$

Критерий Рейнольдса в межтрубном пространстве по формуле 17:

$$Re_{2f}^l = \frac{w_2 \cdot d_2}{\nu_2^l} \quad (17)$$

$$Re_{1f}^l = \frac{0,478 \cdot 0,4}{0,62 \cdot 10^{-6}} = 308549$$

Режим – режим развитый турбулентный, соответственно найдем критерий Нуссельта применяя формулу 18:

$$Nu_{2f}^I = 0,023 \cdot Re_{2f}^{0,8} \cdot Pr_{2f}^{0,4} \cdot \left(\frac{D_B}{d_H}\right)^{0,45} \quad (18)$$

$$Nu_{2f}^I = 0,023 * 308549^{0,8} * 1,72^{0,4} * \left(\frac{0,5}{0,43}\right)^{0,45} = 753$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки конденсату определим по формуле 19:

$$\alpha_2^I = Nu_{2f}^I \frac{\lambda}{d} \quad (19)$$

$$\alpha_2^I = 753 \frac{0,58}{0,4} = 1092 \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Термическое сопротивление стенки определим по формуле 20:

$$r_{ст} = \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} \quad (20)$$

$$r_{ст} = \frac{0,012}{17,5} = 0,69 \cdot 10^{-3} \text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$$

По литературным данным [8], примем:

$$r_{загр1} = 0,29 \cdot 10^{-3},$$

$$r_{загр2} = 0,58 \cdot 10^{-3}$$

Вычислим влияние загрязнений стенки по формуле 21:

$$\sum r = r_{ст} + r_{загр1} + r_{загр2} \quad (21)$$

$$\sum r = (0,69 + 0,29 + 0,58) \cdot 10^{-3} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$$

Тогда коэффициент теплопередачи будет найден по формуле 22:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum r + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (22)$$
$$K = \frac{1}{\frac{1}{841} + 1,56 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{1092}} = 395$$

Определим площадь поверхности теплообмена по формуле 23:

$$F = \frac{Q_{т/о}}{K \Delta t_{ср}} \quad (23)$$
$$F = \frac{200000}{395 \cdot 47} = 10,77 \text{ м}^2$$

Общая длина теплообменника определяется по формуле 24:

$$l = \frac{F}{\pi d_{ср}} \quad (24)$$
$$l = \frac{10,77}{3,14 \cdot 0,43} = 7,98 \text{ м}$$

Длина циркуляционной трубы 9м, соответственно установка теплообменника возможна. Толщина трубы 12мм. Процесс проходит под вакуумом, соответственно на трубу действует только гидростатическое давление столба жидкости. Рассчитаем допускаемое давление внутри циркуляционной трубы по формуле 25 [22]:

$$[P] = \frac{2 \cdot \varphi \cdot (S - c) \cdot [\sigma]}{D_1 + (S - c)} \quad (25)$$
$$[P] = \frac{2 \cdot 1 \cdot (0,012 - 0,005) \cdot 520}{0,4 + (0,012 - 0,005)} = 17 \text{ МПа}$$



Давление столба жидкости в самой нижней точке составляет 0,09МПа, соответственно труба выдержит это давление.

Допускаемое давление в межтрубном пространстве определяется по формуле 26 [22]:

$$[P] = [\sigma] \ln \beta_p \quad (26)$$

Коэффициент  $\beta_p$  определяется по формуле 27:

$$\beta_p = \frac{\frac{d}{2} + 2 \cdot S}{\frac{d}{2} + 2 \cdot C} \quad (27)$$
$$\beta_p = \frac{0,2 + 2 \cdot 0,012}{0,2 + 2 \cdot 0,005} = 1,07$$

Тогда допускаемое давление в межтрубной части:

$$[P] = 520 \cdot \ln 1,07 = 35 \text{ МПа}$$

Максимальное давление конденсата, используемого для обогрева циркуляционной трубы, не превышает 0,5МПа. Условие прочности выполняется.

Эскиз циркуляционной трубы с рубашкой приведен на рисунке 3.

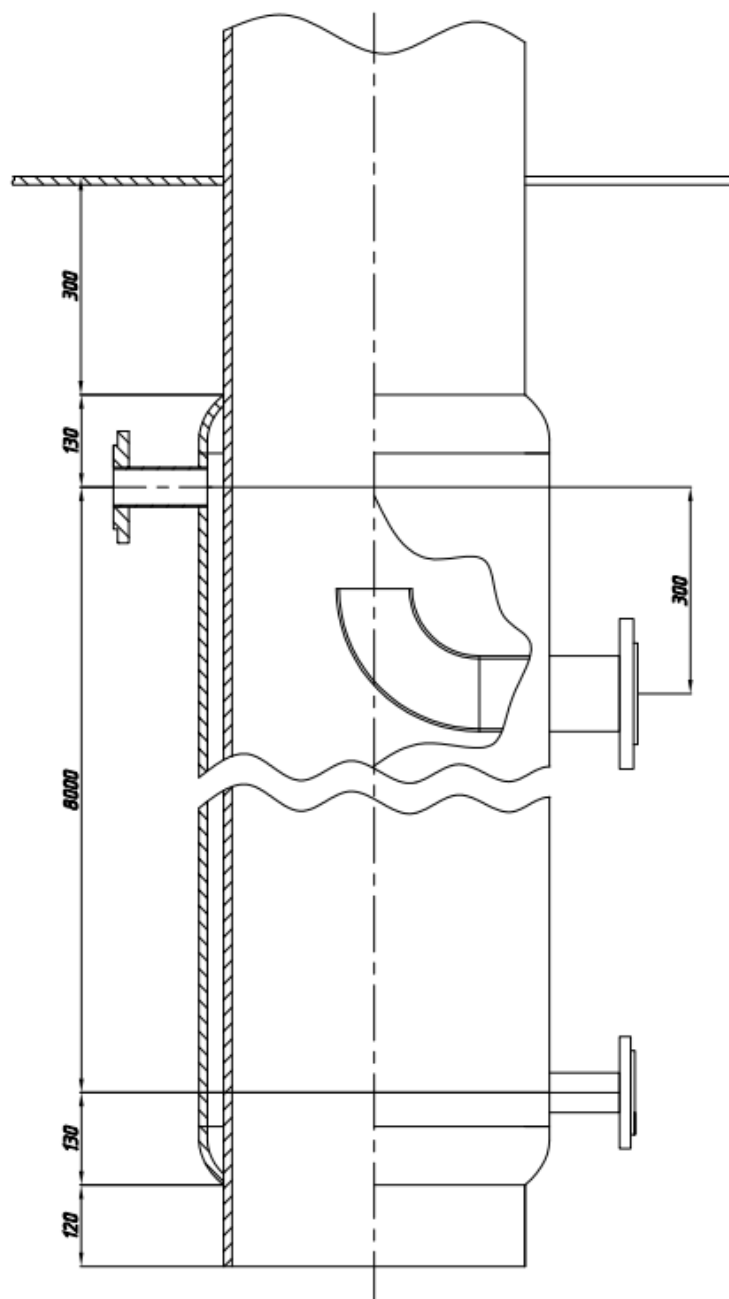


Рисунок 3 – Эскиз разрабатываемого теплообменника

Расчеты показали, что для организации перераспределения по фракциям кристаллов необходима теплообменная рубашка, обогреваемая паровым конденсатом, длиной 8м, внутренний диаметр рубашки 0,5 м. Прочностные расчеты подтверждают применимость труб выбранной толщины.

## Заключение

Работа посвящена производству кристаллического сульфата аммония из побочных продуктов производства капролактама. Сульфат аммония содержит азот в аммонийной форме и является ценным удобрением. Его отличают прочность кристаллов, низкая гигроскопичность, неагрессивность. С технологической точки зрения удобнее использование сульфата аммония в гранулированной форме, но себестоимость производства кристаллической формы ниже. Анализ факторов, влияющих на кристаллизацию сульфата аммония из водных растворов показал, что возможно получение кристаллического сульфата аммония с узким диапазоном распределения кристаллов по размеру, приближающих свойства кристаллического продукта к грануляту. На размер кристаллов влияют температура в зоне кристаллизации, кратность циркуляции раствора сульфата аммония, наличие примесей органических веществ и серной кислоты. Наиболее рационально регулирование температуры и кратности циркуляции при помощи изменения конструкции кристаллизатора и оптимизации распределения потоков раствора сульфата аммония.

Предложена новая технологическая схема организации процесса кристаллизации и изменение конструкции кристаллизатора. Предлагается ввести дополнительный циркуляционный контур (кратность циркуляции 3:1), гладкую рубашку на циркуляционной трубе, дозировку раствора хлорида магния 0,015% масс. в упариваемый раствор сульфата аммония. Эти технические решения позволят снизить массовую долю мелких кристаллов (до 0,5мм) с 5 до 2%, а долю крупных (1,5-2,5мм) поднять с 70 до 82%.

Рассчитаны материальный и тепловой балансы процесса. Определена тепловая мощность гладкой рубашки циркуляционной трубы и определена требуемая поверхность теплообмена. Прочностными расчетами показана допустимость применения конструктивных элементов при принятых параметрах процесса.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Альбатыров И. Место и роль аграрного сектора в мировой экономике *Международный сельскохозяйственный журнал*. - 2005. - № 2. - С. 28-30.
2. Вилесов Н.Г., Скрипко В.Я., Ломазов В.Л., Танченко И.М. Процессы гранулирования в промышленности. М.: Техника, 1976. 192 с.
3. Гамзиков Г.П. Агрохимия азота в агроценозах. - Новосибирск, 2013. - 790 с.
4. ГОСТ 9097-82 Сульфат аммония. Технические условия (с изменениями N 1-5). ГОСТ от 06.10.1982 №9097-82.
5. Грошева Л.П. Теоретические основы химической технологии. Методическое пособие. Новгородский государственный университет, 2007. - 19 с.
6. Дорофеева М.И., Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Исследование и математическое моделирование процесса кристаллизации сульфата аммония в циркуляционном кристаллизаторе. Теоретические основы химической технологии, 2008, №1 с. 69-79
7. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебное пособие /под редакцией Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1991.– 497с.
8. Каюткина Н.И., Платонов И.А., Буланова А.В., Авдеев С.В., Крижановский А.С. Качественный и количественный анализ органических примесей в насыщенных растворах сульфата аммония // Вестник Самарского государственного университета. 2004. № 5. с. 150-156.
9. Клименко В.Г., Павленко В.И., Елистраткин М.Ю. Комплексные активаторы твердения ангидрита на основе сульфата аммония. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. Шухова, 2013, №5 – с.28-30
10. Костенко А.С. Переработка сульфат-содержащих отходов химических производств. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.

11. Лужных Т.А., Коробова Л.Н. Влияние сульфата аммония на продуктивность яровой пшеницы при нулевой обработке почвы в Приобье. Химия и жизнь. Сборник XVIII Международной научно-практической студенческой конференции, 2019 с. 205-209

12. Малкин В.П., Ягудин Н.Г., Мещеряков С.В. К вопросу получения сульфата аммония из сернокислотных промышленных отходов нефтеперерабатывающих предприятий. Экология и промышленность России. - 2004. - № 8. - с. 12-15.

13. Милащенко Н.З. Сульфат аммония - перспективная форма азотного удобрения. Агрехимический вестник. - 2004. - № 2. - с. 55-63

14. Михайлов З.Н., Михайлов Г.С. Способ разделения смеси вода-сульфат аммония-капролактамы-продукты осмоления капролактама. Известия высших учебных заведений, Серия: Химия и химическая технология. -1993 №10. – с. 117-119

15. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н. Возможность утилизации отработанной серной кислоты установки сернокислотного алкилирования с получением сульфата аммония. Известия высших учебных заведений, Серия: Химия и химическая технология. -2011 №9. – с. 90-92

16. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. Производство капролактама. М.: Химия, 1977. 263 с

17. Пагалешкин Д.А., Гришаев И.Г., Долгов В.В. Исследование гигроскопичности смесей нитрата и сульфата аммония. Химическая технология, 2011 №10 – С. 593-597

18. Патент № 2389685 С2 Российская Федерация, МПК С01С 1/24 (2006.01). Способ управления процессом получения сульфата аммония : № 2007124406 : заявл. 28.06.2007 : опубликовано 20.05.2010 / Болдырев А.П., Огарков А.А., Ардамаков С.В., Каримов М.Ш. ; заявитель Публичное акционерное общество "КуйбышевАзот"— 9 с. : ил. — Текст : непосредственный.

19. Патент № 2753014 С1 Российская Федерация, МПК С01С 1/24 (2006.01), С01С 1/248 (2006.01). Способ получения кристаллического сульфата аммония : № 2020129128 : заявл. 02.09.2020 : опубликовано 11.08.2021 / Ардамаков С.В., Герасименко А.В. ; заявитель Публичное акционерное общество "КуйбышевАзот"— 12 с. : ил. — Текст : непосредственный.

20. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985 - 384 с.

21. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений/ изд. 6-е, перераб. - Л.: Химия, 1989. - 352 с.

22. Поникаров И.И., Гайнуллин М.Г. Машин и аппараты химических производств и нефтегазопереработки: учебное пособие, Лань, Химия -2022, 604 с.

23. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.

24. Технологический регламент цеха №25, ПАО «КуйбышевАзот», Тольятти, 2020.

25. Ягудин Н.Г. Получение сульфата аммония в абсорбере с насадкой на основе сернокислотных промстоков // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. - 2004. - № 6. - С. 16-19.

26. Gahn C., Mersman A. Brittle fracture in crystallization processes // Chemical Engineering Science. 1999. V. 54. Part A. P. 1273.

27. Li D. F., Wang C. Y., Yin F., Chen Y. Q., Jie X. W., Yang Y. Q., Wang J. Leaching of valuable metals from roasted residue of spent lithium-ion batteries with ammonium sulfate // Chin. J. Process Eng. 2009. V. 9. № 2. P. 264.

28. Li G., Xiong X., Wang L., Che L., Wei L., Cheng H., Zou X., Xu Q., Zhou Z., Li S. Sulfation roasting of nickel oxide-sulfide mixed ore concentrate in the presence of ammonium sulfate: Experimental and DFT studies // Metals. 2019. V. 9. P. 1256.

29. Lieb A., Kind M. Determination of the attrition behavior of ammonium sulphate and of pentaerythritol crystals using a Forced Circulation Crystalliser // Powder Tehnology. 2004. V. 143-144. P. 273.

30. Neumann A.M. Characterizing industrial crystallizers of different scale and type. Dissertation. Delft: DUP Science, 2001.

31. Yang Z. P., Jin X. Z., Zhu G. C. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt // China Manganese Ind. 2006. V. 24. № 3. P. 12.

32. Zhu G. C., Li F. P., Xiao M. G. Process of enriching and recovering Mn by roasting the low-grade manganese carbon-ate ore with ammonium sulfate // J. Guilin Univ. Technol. 2005. V. 25. № 4. P. 534.

# Приложение А

## Технологическая схема стадии кристаллизации

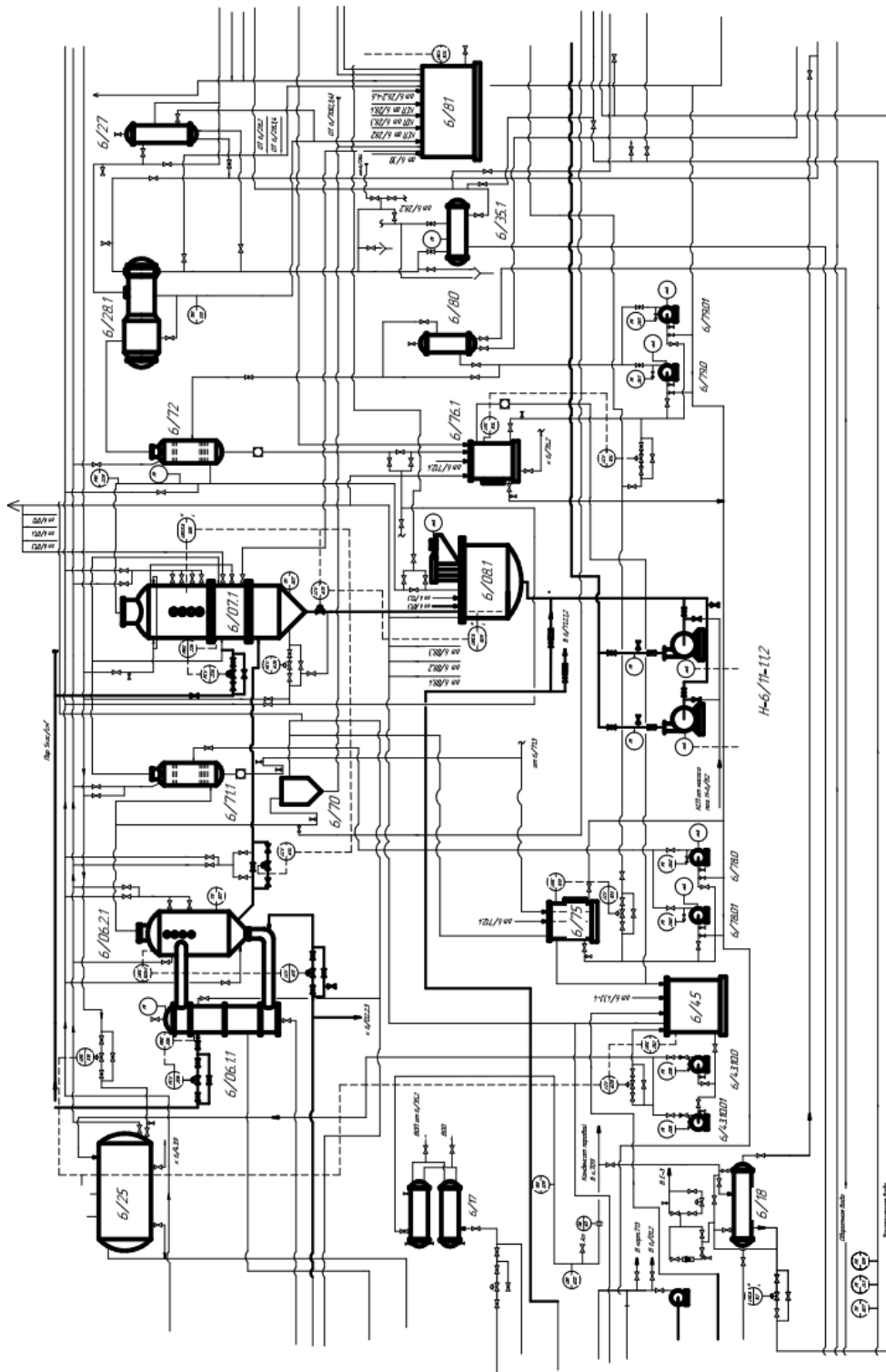


Рисунок А.1 – Технологическая схема стадии кристаллизации